

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 3 0 日
Date of Application:

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 3 5 9 7 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 3 5 9 7 3]

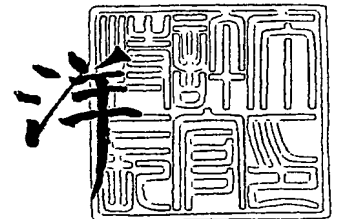
出 願 人 J F E ス チ ール 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2004S00539
【提出日】 平成16年 4月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C22C 38/00
C21D 8/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 木村 光男

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 玉利 孝徳

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社
内
【氏名】 望月 亮輔

【特許出願人】
【識別番号】 000001258
【氏名又は名称】 J F E スチール株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099531
【弁理士】
【氏名又は名称】 小林 英一

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-373404
【出願日】 平成15年10月31日

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004-117445
【出願日】 平成16年 4月13日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 018175
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9706373

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

mass%で、

C : 0.015% 以下、

Mn : 0.1~1.8%、

S : 0.005% 以下、

Ni : 5.0% 未満、

Al : 0.05% 以下、

N : 0.015% 以下、

Si : 0.5% 以下、

P : 0.03% 以下、

Cr : 15~18%、

Mo : 0.5~3.5%、

V : 0.2% 以下、

O : 0.006% 以下

を、下記 (1)、(2) および (3) 式を満足するように含み、残部Feおよび不可避免的不純物よりなる組成を有することを特徴とする耐食性に優れたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

記

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 18.5 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{C} + \text{N} \leq 0.025 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N : 各元素の含有量 (mass%)

【請求項 2】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu : 3.5% 以下を含有する組成とすることを特徴とする請求項 1 に記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 3】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Nb : 0.2% 以下、Ti : 0.3% 以下、Zr : 0.2% 以下、B : 0.01% 以下、W : 3.0% 以下のうちから選ばれた 1 種又は 2 種以上を含有する組成とすることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 4】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca : 0.01% 以下を含有する組成とすることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 5】

前記組成に加えて、マルテンサイト相をベース相として、体積率で 40% 以下の残留オーステナイト相と 5~70% のフェライト相からなる組織を有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

【請求項 6】

mass%で、

C : 0.015% 以下、

Mn : 0.1~1.8%、

S : 0.005% 以下、

Ni : 5.0% 未満、

Al : 0.05% 以下、

N : 0.015% 以下、

Si : 0.5% 以下、

P : 0.03% 以下、

Cr : 15~18%、

Mo : 0.5~3.5%、

V : 0.2% 以下、

O : 0.006% 以下

を、下記 (1)、(2) および (3) 式を満足するように含み、残部Feおよび不可避免的不純物よりなる組成を有する鋼管素材を所定寸法の鋼管に造管し、該鋼管に、850℃以上の温度に再加熱したのち空冷以上の冷却速度で 100℃以下まで冷却し、ついで 700℃以下の温度に加熱する焼入れ-焼戻処理を施すことを特徴とする耐食性に優れたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

記

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 18.5 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{C} + \text{N} \leq 0.025 \quad \dots\dots\dots (3)$$

(ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N : 各元素の含有量 (mass%))

【請求項 7】

前記鋼管素材を加熱し、熱間加工により造管して、造管後、空冷以上の冷却速度で室温まで冷却し、所望寸法の継目無鋼管とし、ついで、該継目無鋼管に、前記焼入れ-焼戻処理を施すことを特徴とする請求項 6 に記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 8】

前記焼入れ-焼戻処理に代えて、700℃以下の温度に加熱する焼戻処理を施すことを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 9】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu：3.5%以下を含有することを特徴とする請求項 6 ないし 8 のいずれかに記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 10】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Nb：0.2%以下、Ti：0.3%以下、Zr：0.2%以下、W：3%以下、B：0.01%以下のうちから選ばれた 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【請求項 11】

前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca：0.01%以下を含有することを特徴とする請求項 6 ないし 10 のいずれかに記載のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐食性に優れたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管

【技術分野】

【0001】

この発明は、油井あるいはガス井で生産された原油あるいは天然ガスを輸送するラインパイプに使用される鋼管に係り、特に炭酸ガス (CO_2)、塩素イオン (Cl^-) などを含み極めて厳しい腐食環境の油井、ガス井で生産された原油あるいは天然ガスを輸送するラインパイプ用として好適な、優れた耐食性と耐硫化物応力腐食割れ性を有する高強度ステンレス鋼管およびその製造方法に関する。なお、この発明でいう「高強度ステンレス鋼管」とは、降伏強さ: 413MPa (60ksi) 以上の強度を有するステンレス鋼管をいうものとする。

【背景技術】

【0002】

近年、原油価格の高騰や、近い未来に予想される石油資源の枯渇化に対処するため、従来は省みられなかったような深層油田や、開発が一旦は放棄されていた腐食性の強いサワーガス田等に対する開発が、世界的規模で盛んになっている。このような油田、ガス田は一般に深度が極めて深く、またその雰囲気は高温でかつ、 CO_2 、 Cl^- 等を含む厳しい腐食環境となっている。したがって、このような油田、ガス田で生産された原油、ガスの輸送に使用されるラインパイプとしては、高強度で高靱性、しかも耐食性に優れた材質を有する鋼管が要求される。また、海洋における油田開発も活発となっており、パイプラインの敷設コストの低減という観点から使用する鋼管には、優れた溶接性をも具備することが要求される。

【0003】

従来から、ラインパイプの材質としては、 CO_2 、 Cl^- を含む環境下でも溶接性の観点から炭素鋼を使用し、防食はインヒビターを添加して行っていた。しかし、インヒビターは、高温での効果が十分とはいえないこと、さらには環境汚染を引き起こすことなど、問題があり使用を控える動きがある。また、一部のパイプラインでは、二相ステンレス鋼管が使用されている。しかし、二相ステンレス鋼管は耐食性に優れるが、合金元素量が多く、熱間加工性に劣り特殊な熱間加工法でしか製造できず、高価であるという問題がある。そのため、その使用を制限する傾向にある。このような問題から、安価で溶接性および耐食性に優れたラインパイプ用鋼管が要望されている。

【0004】

このような要望に対し、例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3には、ラインパイプ用として、溶接性を改善した11%Crあるいは12%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管が提案されている。

【0005】

特許文献1に記載された技術は、低炭素化して溶接部の硬さ上昇を制御した、溶接部の耐食性に優れたラインパイプ用マルテンサイト系ステンレス鋼管である。また、特許文献2に記載された技術は、合金元素量を調整することにより、耐食性を向上させたマルテンサイト系ステンレス鋼管である。特許文献3に記載された技術は、溶接性と耐食性を両立させたラインパイプ用マルテンサイト系ステンレス鋼管である。

【特許文献1】特開平08-41599号公報

【特許文献2】特開平09-228001号公報

【特許文献3】特開平09-316611号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1、特許文献2、特許文献3に記載された技術で製造された11%Crあるいは12%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管は、硫化水素分圧が高くなる環境下では、硫化物応力腐食割れが発生する場合があります。さらに CO_2 、 Cl^- 等を含み、150℃を超える高温の環境下では、安定して所望の耐食性を示さなくなるという問題があった。

【0007】

本発明は、従来技術におけるかかる事情に鑑みて成されたものであり、安価で、CO₂、Cl⁻等を含む150℃以上の高温の苛酷な腐食環境下においても優れた耐CO₂腐食性を示し、さらに高硫化水素環境下においても優れた耐硫化物応力腐食割れ性を示し、かつ優れた低温靱性および優れた溶接性を兼ね備えたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記した課題を達成すべく、代表的なマルテンサイト系ステンレス鋼である12%Cr鋼の組成をベースとして、CO₂、Cl⁻等を含む高温の腐食環境下における耐食性、高硫化水素環境下での耐硫化物応力腐食割れ性に及ぼす各種要因の影響について鋭意、検討を重ねた。その結果、12%Crマルテンサイト系ステンレス鋼において、Crを大幅に増量するとともに、従来よりC、Nを著しく低減し、さらにCr、Ni、Mo、あるいはさらにCuを適正量含有する組成とし、さらには、組織をマルテンサイト相をベース相として、フェライト相、および残留オーステナイト相を含む組織とすることにより、降伏強さが413MPa (60ksi) 以上の高強度と、良好な熱間加工性と、苛酷な環境下での耐食性、さらには優れた溶接性が確保できることを見出し、本発明を成すに至ったのである。

【0009】

すなわち、本発明の要旨は、つぎのとおりである。

(1) mass%で、C:0.015%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.1~1.8%、P:0.03%以下、S:0.005%以下、Cr:15~18%、Ni:5.0%未満、Mo:0.5~3.5%、Al:0.05%以下、V:0.2%以下、N:0.015%以下、O:0.006%以下を、次(1)、(2)および(3)式

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 18.5 \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \dots\dots (2)$$

$$\text{C} + \text{N} \leq 0.025 \quad \dots\dots (3)$$

(ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N:各元素の含有量(mass%))
を満足するように含み、残部Feおよび不可避免の不純物よりなる組成を有することを特徴とする耐食性に優れたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

(2) (1)において、前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu:3.5%以下を含有する組成とすることを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

(3) (1)または(2)において、前記組成に加えてさらに、mass%で、Nb:0.2%以下、Ti:0.3%以下、Zr:0.2%以下、B:0.01%以下、W:3.0%以下のうちから選ばれた1種又は2種以上を含有する組成とすることを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

(4) (1)ないし(3)のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca:0.01%以下を含有する組成とすることを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

(5) (1)ないし(4)のいずれかにおいて、前記組成に加えて、マルテンサイト相をベース相として、体積率で40%以下の残留オーステナイト相と5~70%のフェライト相からなる組織を有することを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管。

(6) mass%で、C:0.015%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.1~1.8%、P:0.03%以下、S:0.005%以下、Cr:15~18%、Ni:5.0%未満、Mo:0.5~3.5%、Al:0.05%以下、V:0.2%以下、N:0.015%以下、O:0.006%以下を、次(1)、(2)および(3)式

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 18.5 \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \dots\dots (2)$$

$$\text{C} + \text{N} \leq 0.025 \quad \dots\dots (3)$$

(ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N:各元素の含有量(mass%))
を満足するように含み、残部Feおよび不可避免の不純物よりなる組成を有する鋼管素材を所定寸法の鋼管に造管し、該鋼管に、850℃以上の温度に再加熱したのち空冷以上の冷却速度で100℃以下まで冷却し、ついで700℃以下の温度に加熱する焼入れ-焼戻処理を施すこ

とを特徴とする耐食性に優れたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(7) (6)において、前記鋼管素材を加熱し、熱間加工により造管して、造管後、空冷以上の冷却速度で室温まで冷却し、所望寸法の継目無鋼管とし、ついで、該継目無鋼管に、前記焼入れ-焼戻処理を施すことを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(8) (6)または(7)において、前記焼入れ-焼戻処理に代えて、700℃以下の温度に加熱する焼戻処理を施すことを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(9) (6)ないし(8)のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu:3.5%以下を含有することを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(10) (6)ないし(9)のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mass%で、Nb:0.2%以下、Ti:0.3%以下、Zr:0.2%以下、W:3%以下、B:0.01%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有することを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

(11) (6)ないし(10)のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca:0.01%以下を含有することを特徴とするラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、降伏強さが413MPa (60ksi) を超える高強度で、CO₂、Cl⁻を含む高温の厳しい腐食環境下、および高硫化水素環境下において十分な耐食性を有し、低温靱性および溶接性に優れたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管を、安価にしかも安定して製造でき、産業上格段の効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

まず、本発明のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の組成限定理由について説明する。以下、組成におけるmass%は単に%と記す。

【0012】

C:0.015%以下

Cは、マルテンサイト系ステンレス鋼の強度に関係する重要な元素であるが、本発明では、0.001%以上含有することが望ましいが、多量に含有すると、Ni含有による焼戻し時の鋭敏化が起こりやすくなる。この焼戻し時の鋭敏化を防止するために、本発明ではCは0.015%以下に限定した。耐食性、溶接性の観点からもCはできるだけ少ないほうが好ましい。なお、好ましくは0.002~0.01の範囲である。

【0013】

Si:0.5%以下

Siは、脱酸剤として作用する元素であり、通常の製鋼過程において必要であり、0.01%以上含有することが望ましいが、0.5%を超える含有は、耐CO₂腐食性を低下させ、さらには熱間加工性をも低下させる。このため、Siは0.5%以下に限定した。

【0014】

Mn:0.1~1.8%

Mnは、強度を増加させる元素であり、本発明における所望の強度を確保するために0.1%以上の含有を必要とするが、1.8%を超えて含有すると靱性に悪影響を及ぼす。このため、Mnは0.1~1.8%の範囲に限定した。なお、好ましくは0.2~0.9%である。

【0015】

P:0.03%以下

Pは、耐CO₂耐食性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性および耐硫化物腐食割れ性をも劣化させる元素であり、本発明では可及的に低減することが望ましいが、極端な低減は製造コストの上昇を招く。工業的に比較的安価に実施可能でかつ耐CO₂腐食性、耐CO₂

応力腐食割れ性、耐孔食性および耐硫化物応力腐食割れ性をともに劣化させない範囲でPは0.03%以下とした。なお、好ましくは0.02%以下である。

【0016】

S: 0.005%以下

Sは、パイプ製造過程において熱間加工性を著しく劣化させる元素であり、可及的に少ないことが望ましいが、0.005%以下に低減すれば通常工程でのパイプ製造が可能となることから、Sはその上限を0.005%とした。なお、好ましくは0.003%以下である。

【0017】

Cr: 15~18%

Crは、保護皮膜を形成して耐食性を向上させる元素であり、とくに耐CO₂腐食性、耐CO₂応力腐食割れ性の向上に寄与する有効な元素である。本発明では特に、苛酷な環境下における耐食性を向上させる観点からは15%以上の含有を必要とする。一方、18%を超える含有は熱間加工性を劣化させる。このため、Crは15~18%の範囲に限定した。

【0018】

Ni: 5.0%未満

Niは、高Cr鋼の保護皮膜を強固にして、耐食性を向上させるとともに、低C高Cr鋼の強度を増加させる作用を有する元素であり、本発明では0.5%以上含有することが望ましいが、5.0%以上の含有は、熱間加工性が低下するとともに、強度の低下を招く。このため、Niは5.0%未満に限定した。なお、好ましくは1.5~4.5%である。

【0019】

Mo: 0.5~3.5%

Moは、Cl⁻による孔食に対する抵抗性を増加させる元素であり、本発明では、0.5%以上の含有を必要とする。Moが0.5%未満では高温環境下での耐食性が不十分となる。一方、3.5%を超える含有は、耐食性および熱間加工性を低下させるとともに、製造コストの高騰を招く。このため、Moは0.5~3.5%の範囲に限定した。なお、好ましくは1.0~2.5%である。

【0020】

Al: 0.05%以下

Alは、強力な脱酸作用を有する元素であり、0.001%以上含有することが好ましいが、0.05%を超える含有は、韌性に悪影響を及ぼす。このため、Alは0.05%以下に限定した。なお、好ましくは0.001~0.03%である。

【0021】

V: 0.2%以下

Vは、強度を上昇させるとともに、耐応力腐食割れ性を改善する効果を有する。このような効果は、0.02%以上の含有で顕著となるが、0.2%を超えて含有すると、韌性が劣化する。このため、Vは0.2%以下に限定した。なお、好ましくは0.02~0.08%である。

【0022】

N: 0.015%以下

Nは、溶接性を著しく劣化させる元素であり、できるだけ低減することが望ましい。0.015%を超える含有は円周溶接割れを生じる可能性があり、本発明でのNの上限とした。

【0023】

O: 0.006%以下

Oは、鋼中では酸化物として存在し各種特性に大きな影響を及ぼすため、できるだけ低減することが好ましい。O含有量が0.006%を超えて多くなると、熱間加工性、耐CO₂応力腐食割れ性、耐孔食性、耐硫化物応力腐食割れ性および韌性を著しく低下させる。このため、本発明では、Oは0.006%以下に限定した。

【0024】

本発明では、上記した範囲の成分を、次(1)~(3)式

$$\text{Cr} + 0.65\text{Ni} + 0.6\text{Mo} + 0.55\text{Cu} - 20\text{C} \geq 18.5 \quad \text{..... (1)}$$

$$\text{Cr} + \text{Mo} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \geq 11.5 \quad \text{..... (2)}$$

$$C + N \leq 0.025$$

..... (3)

(ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N：各元素の含有量 (mass%)) を満足するように含有する。なお、式中の元素で含有しない元素は零として計算するものとする。

【0025】

$$C + 0.65Ni + 0.6Mo + 0.55Cu - 20C \geq 18.5 \quad \text{..... (1)}$$

(1) 式の左辺は耐食性を評価する指数であり、(1) 式の左辺値が18.5未満では、 CO_2 、 Cl^- を含む高温の厳しい腐食環境下、および高硫化水素環境下において所望の耐食性を示さなくなる。このため、本発明では、Cr、Ni、Mo、Cu、Cを上記した範囲内でかつ(1) 式を満足するように調整する。

【0026】

$$Cr + Mo + 0.3Si - 43.5C - 0.4Mn - Ni - 0.3Cu - 9N \geq 11.5 \quad \text{..... (2)}$$

(2) 式の左辺は、熱間加工性を評価する指数であり、(2) 式の左辺値が11.5未満では、フェライト相の析出が不十分で熱間加工性が不足し継目無鋼管の製造が困難となる。このため、本発明では、Cr、Mo、Si、C、Ni、Mn、Cu、Nを上記した範囲内でかつ(2) 式を満足するように調整する。

【0027】

$$C + N \leq 0.025 \quad \text{..... (3)}$$

(3) 式の左辺は、溶接性を評価する指数であり、(3) 式の左辺値が0.025を超えると、溶接割れが多発する。このため、本発明では、(3) 式を満足するようにC、Nを調整する。

【0028】

また、本発明では、上記した基本成分に加えてさらに、Cu：3.5%以下を、あるいはNb：0.2%以下、Ti：0.3%以下、Zr：0.2%以下、B：0.01%以下、W：3.0%以下のうちから選ばれた1種又は2種以上を、あるいは、Ca：0.01%以下を必要に応じ選択して含有できる。

【0029】

Cu：3.5%以下

Cuは、保護皮膜を強固にして、鋼中への水素の侵入を抑制し、耐硫化物応力腐食割れ性を高める元素であり、このような効果を得るためには0.5%以上含有することが望ましい。一方、3.5%を超える含有は、CuSの粒界析出を招き、熱間加工性が低下する。このため、Cuは3.5%以下に限定することが好ましい。なお、より好ましくは、0.5~2.5%である。

【0030】

Nb：0.2%以下、Ti：0.3%以下、Zr：0.2%以下、B：0.01%以下、W：3.0%以下のうちから選ばれた1種又は2種以上

Nb、Ti、Zr、B、Wは、いずれも強度を増加させる作用を有し、必要に応じ選択して1種または2種以上を含有できる。

【0031】

Nbは、炭窒化物を形成し、強度の増加、さらには靱性の向上に寄与する元素である。このような効果を得るためには、Nb：0.02%以上含有することが好ましいが、0.2%を超える含有は靱性を低下させる。このため、Nbは0.2%以下に限定することが好ましい。

【0032】

Ti、Zr、B、Wは、いずれも強度を増加させるとともに、耐応力腐食割れ性を改善する作用を有する元素である。このような効果は、Ti：0.02%以上、Zr：0.02%以上、B：0.0005%以上、W：0.25%以上の含有で顕著となるが、Ti：0.3%、Zr：0.2%、B：0.01%、W：3.0%をそれぞれ超える含有は、靱性を劣化させる。このため、Ti：0.3%以下、Zr：0.2%以下、B：0.01%以下、W：3.0%以下に限定することが好ましい。

【0033】

Ca：0.01%以下

Caは、SをCaSとして固定し硫化物系介在物を球状化する作用を有し、これにより介在物周囲のマトリックスの格子歪を小さくして、介在物の水素トラップ能を低下させる効果を有する元素であり、必要に応じ含有できる。このような効果を得るためには0.0005%以上含有することが望ましいが、0.01%を超える含有は、CaOの増加を招き、耐CO₂腐食性、耐孔食性が低下する。このため、Caは0.01%以下に限定することが好ましい。なお、より好ましくは、0.0005~0.005%である。

【0034】

上記した成分以外の残部は、Feおよび不可避免的不純物である。

【0035】

本発明のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管は、マルテンサイト相をベース相とし、体積率で40%以下の残留オーステナイトと5~70%のフェライト相を含む組織を有することが好ましい。また、本発明でいうマルテンサイト相には、焼戻しマルテンサイト相をも含むものとする。マルテンサイト相をベース相とすることにより、高強度のステンレス鋼管とすることができる。フェライト相は、軟質で加工性を向上させる組織であり、本発明では、体積率で少なくとも5%以上、好ましくは10%以上含有することが好ましい。フェライト相が体積率で70%を超えると所望の高強度を確保することが困難となる。また、残留オーステナイト相が、靱性を向上させるが体積率を40%超えると所望の高強度を確保することが困難となる。

【0036】

つぎに、本発明のラインパイプ用高強度ステンレス鋼管の好ましい製造方法について継目無鋼管を例として説明する。

【0037】

まず、上記した組成を有する溶鋼を、転炉、電気炉、真空溶解炉等の通常公知の溶製方法で溶製し、連続鋳造法、造塊一分塊圧延法等通常公知の方法でピレット等の鋼管素材とすることが好ましい。ついで、これら鋼管素材を加熱し、通常のマネスマンープラグミル方式、あるいはマネスマンーマンドレルミル方式の製造工程を用いて熱間加工し造管して、所望寸法の継目無鋼管とする。造管後継目無鋼管は、空冷以上、好ましくは800~500℃までの平均で0.5℃/s以上の冷却速度で室温まで冷却することが好ましい。

【0038】

上記した本発明範囲内の組成を有する継目無鋼管であれば、熱間加工後、空冷以上、好ましくは800~500℃までの平均で0.5℃/s以上の冷却速度で室温まで冷却することにより、マルテンサイト相をベース相とする組織とすることができる。熱間加工（造管）後、空冷以上、好ましくは800~500℃までの平均で0.5℃/s以上の冷却速度で冷却する処理のままとしてもよいが、本発明ではさらに焼入れ-焼戻処理を施すことが好ましい。

【0039】

焼入れ処理として、850℃以上に再加熱し、その温度に10min以上保持したのち、空冷以上、好ましくは800~500℃までの平均で0.5℃/s以上の冷却速度で100℃以下好ましくは室温まで冷却する処理とすることが好ましい。焼入れ加熱温度が、850℃未満では、組織を十分なマルテンサイト組織とすることができず、強度が低下する傾向となる。このため、焼入れ処理の再加熱温度は850℃以上の温度に限定することが好ましい。また、再加熱後の冷却速度が、空冷未満、800~500℃までの平均で0.5℃/s未満では、組織を十分なマルテンサイト組織とすることができない。このため、再加熱後の冷却速度は、空冷以上、好ましくは800~500℃までの平均で0.5℃/s以上の冷却速度とすることが好ましい。

【0040】

焼戻処理としては、焼入れ処理後、ついで、700℃以下の温度に加熱する処理とすることが好ましい。700℃以下好ましくは400℃以上の温度に加熱し、焼戻しすることにより、組織は焼戻しマルテンサイト相、残留オーステナイト相、フェライト相を含む組織となり、所望の高強度とさらには所望の高靱性、所望の優れた耐食性を有する継目無鋼管となる。なお、上記した温度に加熱し所定時間の保持した後は、空冷以上の冷却速度で冷却す

ることが好ましい。

【0041】

なお、上記した焼入れ-焼戻処理に代えて、700℃以下好ましくは400℃以上の温度に加熱し、焼戻しする焼戻し処理のみを施しても良い。

【0042】

ここまでは、継目無鋼管を例にして説明したが、本発明鋼管はこれに限定されるものではない。上記した本発明範囲内の組成を有する鋼管素材を用いて、通常の工程に従い、電縫鋼管、UOE鋼管を製造し、ラインパイプ用鋼管とすることも可能である。

【0043】

なお、電縫鋼管、UOE鋼管等の鋼管においても、造管後の鋼管に、上記した焼入れ-焼戻処理を施すことが好ましい。

【0044】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【実施例】

【0045】

表1に示す組成の溶鋼を脱ガス後、100kgf鋼塊に鑄造し、モデルシームレス圧延機による熱間加工により造管し、造管後空冷または水冷し、外径3.3 in×肉厚0.5 inの継目無鋼管とした。

【0046】

得られた継目無鋼管について、造管後空冷のままで内外表面の割れ発生の有無を目視で調査し、熱間加工性を評価した。

【0047】

また、得られた継目無鋼管に、表2に示す条件で焼入れ加熱保持したのち、焼入れした。さらに表2に示す条件の焼戻処理を施した。なお、一部の鋼管では、焼入れ処理を行わず、焼戻処理のみとした。

【0048】

また、得られた鋼管から、API 弧状引張試験片を採取し、引張試験を実施し引張特性（降伏強さYS、引張強さTS）を求めた。また、得えられた鋼管から、JIS Z 2202の規定に準拠してVノッチ試験片（厚さ：5mm）を採取し、JIS Z 2242の規定に準拠してシャルピー衝撃試験を実施し、-40℃における吸収エネルギー $vE-40$ （J）を求めた。

【0049】

また、得られた鋼管について、同種の鋼管の端部同士を当接し、表4に示す溶接材料を用いて、表4に示す溶接条件で溶接し溶接管継手を作製した。

【0050】

得られた溶接管継手について、溶接割れの発生の有無を目視で調査した。

【0051】

さらに、得られた溶接管継手から、試験片を採取し、溶接部靱性試験、溶接部腐食試験、溶接部硫化物応力腐食割れ試験を実施した。試験方法は次の通りとした。

(1) 溶接部靱性試験

得られた溶接管継手から、JIS Z 2202の規定に準拠してノッチ位置を溶接熱影響部としたVノッチ試験片（厚さ：5mm）を採取し、JIS Z 2242の規定に準拠してシャルピー衝撃試験を実施し、-40℃における吸収エネルギー $vE-40$ （J）を求め、溶接熱影響部の靱性を評価した。

(2) 溶接部腐食試験

得られた溶接管継手から、溶接金属、溶接熱影響部および母材を含む、厚さ3mm×幅30mm×長さ40mmの腐食試験片を機械加工により採取した。腐食試験は、オートクレープ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（液温：230℃、50気圧のCO₂ガス雰囲気）中に、腐食試験片を浸漬し、浸漬期間を2週間として実施した。腐食試験後の試験片について、重量を測定し、腐食試験前後の重量減から計算した腐食速度を求めた。また、試験後の腐食試験片について倍率：10倍のルーペを用いて試験片表面の孔食発生の有無を観察した。

(3) 溶接部硫化物応力腐食割れ試験

得られた溶接管継手から、NACE-TM0177 Method Aに規定される定荷重型試験片を機械加工により採取した。硫化物応力腐食割れ試験は、試験片をオートクレーブ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（pH：4.0、 H_2S 分圧：0.005MPa）中に保持し、付加応力を母材降伏応力の90%として、試験期間：720 hとして実施した。割れ発生ありを×、割れ発生なしを○として評価した。

【0 0 5 2】

得られた結果を表3に示す。

【0 0 5 3】

【表 1】

鋼 No	化 学 成 分 (mass%)													(1) 式 *	(2) 式 **	(3) 式 ***
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	V	N	O	Cu	Other		
A	0.005	0.25	0.31	0.02	0.001	0.01	17.2	3.06	1.30	0.055	0.008	0.0036	—	—	19.87	15.1 0.013
B	0.012	0.25	0.40	0.01	0.001	0.01	16.6	3.11	1.64	0.085	0.006	0.0038	1.13	Nb:0.049	19.99	14.1 0.018
C	0.011	0.23	0.37	0.01	0.001	0.01	15.9	3.58	2.27	0.092	0.004	0.0035	1.41	Ca:0.003	20.14	13.6 0.015
D	0.009	0.25	0.37	0.02	0.001	0.01	17.6	4.14	1.67	0.088	0.008	0.0037	0.64	W:1.14	21.47	14.4 0.017
E	0.006	0.25	0.30	0.01	0.001	0.01	17.0	3.97	1.73	0.014	0.012	0.0038	0.78	Ti:0.027, B:0.001	20.93	14.1 0.018
F	0.006	0.25	0.35	0.01	0.001	0.01	17.1	3.92	1.97	0.055	0.006	0.0043	1.71	—	21.65	14.3 0.012
G	0.007	0.22	0.31	0.01	0.001	0.01	17.7	3.66	2.50	0.027	0.007	0.0027	1.62	Nb:0.058, Ca:0.002	22.33	15.6 0.014
H	0.010	0.22	0.37	0.02	0.001	0.01	16.9	4.25	1.96	0.036	0.009	0.0036	—	Zr:0.001	20.64	14.0 0.019
I	0.012	0.26	0.35	0.01	0.001	0.01	14.8	3.22	1.92	0.073	0.012	0.0038	—	—	17.81	12.8 0.024
J	0.009	0.29	0.31	0.01	0.002	0.02	16.1	5.32	1.42	0.051	0.010	0.0030	0.69	Ti:0.024	20.61	11.5 0.019
K	0.016	0.27	0.34	0.02	0.001	0.02	16.2	3.63	1.48	0.067	0.012	0.0028	1.12	Nb:0.047	19.74	12.9 0.028
L	0.011	0.25	0.39	0.02	0.001	0.01	16.9	3.27	0.44	0.019	0.011	0.0029	1.01	—	19.63	13.1 0.022

*) (1) 式左辺値=Cr+0.65Ni+0.6Mo+0.55Cu-20C

**) (2) 式左辺値=Cr+Mo+0.3Si-43.5C-0.4Mn-Ni-0.3Cu-9N

***) (3) 式左辺値=C+N

【0054】

【表2】

パイ プ No	鋼 No	熱間圧延後冷却	焼入れ処理			焼戻し
			焼入れ 加熱温 度℃	保持 時間 min	冷却速度* ℃/s	焼戻し 温度 ℃
1	A	空冷: 0.5℃/s*	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
2	B	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
3	C	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
4	D	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
5	E	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
6	F	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
7	G	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
8	H	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
9	I	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
10	J	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
11	K	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
12	L	空冷: 0.5℃/s	890	20	空冷: 0.5℃/s	600
13	A	空冷: 0.5℃/s	900	30	空冷: 0.5℃/s	600
14	B	空冷: 0.5℃/s	930	30	空冷: 0.5℃/s	600
15	B	空冷: 0.5℃/s	—	—	—	600

* 800~500℃間の平均冷却速度

【0055】

【表 3】

パイ プ No	鋼 No	母材組織				熱間 加工性	母材強度		母材靱性 VE-40 J	溶接性 溶接 割れ の有無	溶接部 靱性 VE-40 J	溶接部耐硫化 物応力割れ性 硫化物応力腐 食割れの有無	溶接部耐食 性		備 考
		種類*	マルテンサイト 体積%	残留 オーステナイト 体積%	フェライト 体積%		降伏 強度 MPa	引張 強度 MPa					腐食 速度 mm/yr	孔食 発生 の有 無	
1	A	M, γ, F	32.4	6.2	61.4	○	492	620	153	○	107	○	0.10	○	本発明例
2	B	M, γ, F	39.2	19.9	40.9	○	497	640	169	○	121	○	0.10	○	本発明例
3	C	M, γ, F	29.4	36.9	33.7	○	479	609	192	○	135	○	0.09	○	本発明例
4	D	M, γ, F	42.3	14.1	43.6	○	529	598	184	○	147	○	0.06	○	本発明例
5	E	M, γ, F	54.5	4.9	40.6	○	569	624	194	○	161	○	0.09	○	本発明例
6	F	M, γ, F	31.5	27.1	41.4	○	483	625	232	○	137	○	0.06	○	本発明例
7	G	M, γ, F	28.6	4.1	67.3	○	534	644	173	○	118	○	0.05	○	本発明例
8	H	M, γ, F	52.3	15.3	37.4	○	520	652	226	○	179	○	0.08	○	本発明例
9	I	M, γ, F	59.8	23.8	16.4	○	493	612	179	○	135	×	0.31	○	比較例
10	J	M, γ, F	58.5	36.8	4.7	×	467	591	194	○	163	○	0.09	○	比較例
11	K	M, γ, F	65.2	16.6	18.2	○	531	638	88	×	52	○	0.10	○	比較例
12	L	M, γ, F	60.9	12.4	26.7	○	522	641	172	○	102	×	0.11	×	比較例
13	A	M, γ, F	33.8	5.7	60.5	—	501	634	177	○	111	○	0.10	○	本発明例
14	B	M, γ, F	42.6	18.0	39.4	—	535	637	187	○	126	○	0.10	○	本発明例
15	B	M, γ, F	52.3	7.6	40.1	○	573	674	178	○	109	○	0.10	○	本発明例

*) M: マルテンサイト, F: フェライト, γ: 残留オーステナイト

【0056】
【表4】

溶接方法	溶接材料							化学成分 (mass%)			シールドガス	入熱
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N			
GMAW	0.012	0.33	0.46	0.02	0.001	24.6	9.7	1.55	0.011	98%Ar + 2 %CO ₂	1.0~1.5 k J /mm	

【0057】
本発明例はいずれも、鋼管表面の割れ発生は認められず熱間加工性に優れた鋼管であり、また降伏強さYS：413MPa以上の高強度を有し、さらに-40℃における吸収エネルギー

が50 J 以上の高靱性を有する高強度鋼管となっている。また、本発明例はいずれも、溶接部の割れ発生もなく溶接性に優れ、さらに-40℃における吸収エネルギーが50 J 以上と溶接熱影響部靱性に優れ、さらに母材部を含め、腐食速度も小さく、孔食や硫化物応力腐食割れの発生もなく、CO₂ を含み230 ℃という高温で苛酷な腐食環境下および高硫化水素環境下において十分な溶接部耐食性を示している。

【0058】

これに対し、本発明の範囲を外れる比較例は、表面に割れが発生し熱間加工性が低下しているか、あるいは母材または溶接部の腐食速度が大きく、孔食が発生しているか、あるいは硫化物応力腐食割れが発生し、母材および／または溶接部の耐食性が低下している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐食性に優れたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管を提供する。

【解決手段】 C：0.015%以下、Si：0.5%以下、Mn：0.1～1.8%、P：0.03%以下、S：0.005%以下、Cr：15～18%、Ni：5.0%未満、Mo：0.5～3.5%、Al：0.05%以下、V：0.2%以下、N：0.015%以下、O：0.006%以下を、 $Cr+0.65Ni+0.6Mo+0.55Cu-20C \geq 18.5$ 、 $Cr+Mo+0.3Si-43.5C-0.4Mn-Ni-0.3Cu-9N \geq 11.5$ 、 $C+N \leq 0.025$ （ここで、Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N：各元素の含有量（mass%））を満足するように含む組成の鋼管に好ましくは焼入れ-焼戻処理を施す。これにより、熱間加工性に優れ、さらに優れた低温靱性、溶接性を有するとともに、CO₂、Cl⁻等を含む150℃以上の高温の苛酷な腐食環境においても優れた耐CO₂腐食性を示し、さらに高硫化水素環境下においても優れた耐硫化物応力腐食割れ性を示す。さらに、Cuや、Nb、Ti、Zr、B、Wのうちから選ばれた1種又は2種以上、Caを含有してもよい。また、組織はマルテンサイト、フェライト、残留γを含むことが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-135973
受付番号	50400746760
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 5月10日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001258
【住所又は居所】	東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
【氏名又は名称】	J F E スチール株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100099531
【住所又は居所】	千葉県船橋市本町6丁目1番7号 エスペランサ K 4 階 小林特許事務所
【氏名又は名称】	小林 英一

特願 2 0 0 4 - 1 3 5 9 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 5 8]

1. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 3 年 4 月 1 日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号

J F E スチール株式会社